

⑯日本国特許庁
公開特許公報

⑮特許出願公開
昭53-3413

⑯Int. Cl.
C 03 C 21/00

識別記号

⑯日本分類
21 B 34

府内整理番号
7106-41

⑯公開 昭和53年(1978)1月13日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑯ガラスバルブの着色方法

⑯特 願 昭51-78325
⑯出 願 昭51(1976)6月30日
⑯發明者 三軒正嗣

門真市大字門真1006番地 松下
電子工業株式会社内
⑯出願人 松下電子工業株式会社
門真市大字門真1006番地
⑯代理人 弁理士 中尾敏男 外1名

明細書

1、発明の名称

ガラスバルブの着色方法

2、特許請求の範囲

加熱したガラスバルブとノズルとの間に高電圧を印加し、バルブの内面もしくは外面上に銀化合物の溶液を1ドロイドないし5ドロイドの濃度の霧状にして前記ノズルより吹付け、前記ガラスバルブ表面に銀化合物の薄膜を電気的に形成せしめたのち、ガラスバルブを500℃ないし600℃に加熱してガラス表面層中のアルカリイオンと銀イオンを交換せしめ、ガラスバルブ表面を銀色に着色することを特徴とするガラスバルブの着色方法。

3、発明の詳細な説明

本発明は、ガラスバルブ表面に赤外線領域の透過率のすぐれた着色膜を得るガラスバルブの着色方法に関するものである。

従来より、赤外線を利用する管球、例えば暖房用ランプにおいては、300nm以下の可視域光線を透過しないガラスバルブが一般的に使用され

ている。これは実験に人間の肌に暖く感じる波長域は可視域よりもっと長波長側にあるにもかかわらず、感覚的に暖く感じる可視赤色域を有するほうが好まれるためである。

そのため、従来はガラスバルブ素材中にセレン化カドミウムを添加せしめた赤色着色バルブが使用されていた。このような着色バルブは600nm以下の波長をよく吸収し、600nmより大きな波長の光をよく透過するので、赤色のすぐれた透過光を有し、暖房用光源として感覚的にもすぐれている。

しかしながら、赤色着色を得るためにセレン化カドミウムを必要とし、これは多量に使用する場合に環境衛生面上の問題が多く、無公害化のために多大な設備費用を要する欠点があった。そのため、これに代る方法として赤色系顔料や染料をガラスバルブの内面もしくは外面上に塗装する方法があるが、鮮明な赤色で高価に耐える材料がなく、実用化されるに至っていない。

本発明はこれらの点に鑑みてされたもので、加

熱したガラスバルブとノズルとの間に高電圧を印加し、バルブの内面もしくは外間に銀化合物の溶液を1μないし300μの濃度の状にして前記ノズルより吹付け、ガラスバルブ表面に銀化合物の薄膜を静電気的に形成せしめたのち、ガラスバルブを500°Cないし600°Cに加熱してガラス表面層中のアルカリイオンと銀イオン(Ag^+)とを交換せしめてガラスバルブ表面を黄赤色に着色することを特徴とするものである。

以下本発明の詳細を図示の実施例を参照して説明する。

図1図は本発明の着色方法を示す図である。図中1はガラスバルブ、2はバルブ1を回転させる回転ホルダ、3は銀化合物溶液を霧状に噴射するノズル、4は溶液取納容器、5は圧縮エアー供給パイプ、6はバーナで、ノズル3およびバーナ6には高電圧発生装置7が接続されている。この装置によりバルブを黄赤色に着色する方法について述べると、まず、バルブ1を回転ホルダに置いてバーナ6もしくは他の加熱炉(図示せず)によ

り約300°Cないし500°Cに均一に加熱する。そしてノズル3とバーナ6との間に約30ないし100KVの直徳高電圧を印加せしめておいて圧縮エアーを5に供給すると、ノズル3より圧縮エアーによって、溶液取納容器4に取納された銀化合物溶液が吸引されて霧状に噴射され、静電気力によりバルブ1の外表面に付着するが、バルブ1の表面温度が高いため、溶液中の水分は直に蒸発してしまい、銀化合物のみが薄膜状に付着する。このときバーナ6の炎が強いと直に金属銀が析出するので、バルブに電圧を印加するに十分な範囲の炎に調整することが重要である。又液を噴射したときにエアーブラストにより、炎が消えない噴射角度にノズル位置やノズルの形状をあらかじめ調整しておく、このようにしてバルブ表面に銀化合物を付着せしめただけでは黄赤色に着色するに至らない。そこで、さらにバルブを500°Cないし600°Cの炉内に約2ないし10分間入れて加熱すると、この間にバルブ表面のアルカリイオンと銀イオン(Ag^+)との交換が行われ、バルブ表面層が黄赤

色に着色する。この加熱する時の炉内の雰囲気は特に重要でなく、酸化性あるいは還元性いずれの雰囲気でもよい。しかしガスバーナで炉を加熱する場合はバルブ表面に直接炎が当らないようしなければならない。一方炉温は低めて重要で、500°C未満ではイオン交換が完全に行なわれるために低く、鮮明な発色が得られない。

又600°Cを越えると一部銀の分解が進行すると共にソーダを多く含む軟質ガラスでは変形が始まるので好ましくない。

前述の着色方法において、銀化合物の分解温度は500°C以上であることが重要である。これは前述したようにイオン交換を生じせしめるのに500°Cないし600°Cの加熱温度が必要であり、分解温度が低いと加熱中に消滅してしまうためである。本発明の方法に適した銀化合物としては、例えば硫化銀(Ag_2S)、硫酸銀(Ag_2SO_4)があり、いずれも結晶粉末で、又、硫化銀は硫酸、硝酸もしくはKCN水に溶解する。又硫酸銀は同じく硫酸、硝酸か NH_3 液に溶解する。銀化合物溶液

を作成するには水と銀液、 NH_3 液を稀釈し、実験で定められた比率になるよう銀化合物を混入して溶解する。他の方法として、アルコール類、例えばエノノール、プロピルアルコール等と銀化合物をホールミルにて分散粉碎せしめ、懸濁液として使用してもよい。

このような銀化合物液を圧縮エアーブラストと共に霧状にノズルより噴射するのであるが、このときバルブ表面温度が低いとバルブ表面に付着した液の水分もしくはアルコール分が蒸発せず、液状になつて表面を被れる結果、加熱後着色膜に著しい膜ムラを生じる。これは液状に被ることにより銀温度が部分的に異なるために生じるため、液を噴射する直前のバルブ表面温度は500°Cないし600°Cに高めておくことが重要である。

前述のように、バルブを加熱して液を噴射するのが均一な着色膜を得る上で低めて重要であるが、バルブ温度が高いため、噴射する液の霧状の粒度がより重要となる。すなわち、噴射された液の粒度が大きすぎるとバルブ表面に当ると直ちに生じ

至て直に破損に繋る。特に軟質ガラスは著しく影響を受ける。反射に被の粒度を著しく小さくすると質量の割合に比して表面張力が大きくなるので物体に当っても付着せず跳返ってしまう欠点がある。このような粒度の違いはノズルの設計や圧縮エアーアイドにより決定されるのでノズルの選択が重要である。実験の結果、液の粒度が300μを超えるとバルブ破損が生じ易く、500μ以上では既とんどのバルブが液の噴射同時に破損した。一方粒度が1μ未満になるとバルブに付着し難く、特に0.5μ以下になるとほとんど付着しない現象が確認され、最もすぐれた結果が得られたのは10ないし100μの範囲に液の粒度を調整したときであった。

バーナとノズルとの間に直従高電圧を印加するのは噴射された銀のバルブ表面への付着効率を高めるのに極めて重要であり、10ないし100KVの電圧を印加することによって、電圧を印加しない場合に比し約80%も材料ロスが減少した。印加電圧はバルブとノズルとの間の距離により調整

する必要があり、バルブとノズルとの間の空間で強電界を生じせしめ液状液をイオン化する電圧を調整すればよい。

第2図は本発明の他の実施例を示す図であり、バルブ内面に銀化合物液を噴射し、バルブ内面に着色膜を形成するように構成したもので、着色操作方法は第1図に示した実施例と同じであり説明は省略する。この場合は液の噴射時にバーナの炎は強くてもよい。

このような方法によって得られた着色膜は黄赤色で600nm以上の赤外線領域の透過率もすぐれており従来のセレン化カドミウムを搭載した着色バルブと同等の透過率を有していた。さらに着色膜の色は銀の含有量によって薄黄色から暗赤色まで変化し、銀の含有量が少ないと薄黄色となり、多いと暗赤色となる。従って膜の濃度は銀の含有量及び液を噴射したときのバルブ表面への付着量によって容易に調整でき、あらかじめ実験によって定められた銀の含有量及び付着量に調整すればよい。

さらに、銀化合物液に微量の還元剤、例えば銀分やカーボンや又はアンチモン、錫、銅やジルコニウム等を添加することにより色調や反応温度を変化することもできる。又硬質ガラスバルブを使用でき、その形状も選ばないものである。

実施例

ソーダ石灰ガラスバルブを約600°Cに加熱してのち、バルブよりノズルを約15cmの距離に設置し、バーナとノズルとの間に約50KVの電圧を印加し、銀酸銀20gを蒸留水(もしくは脱イオン水)100ccとNH₄OH水50ccを加えた溶液に溶解せしめ、粒度が10ないし100μの液状に前記ノズルより約10cc噴射し、直に最大温度650°Cの炉内で約3分間加熱したあと冷却し、バルブ表面上の灰分を洗浄去ると表面に厚さ約3μの赤色の着色膜が得られた。

以上詳述したよう片、本発明はガラスバルブを加熱しておき、バーナを介してバルブとノズルとの間に高電圧を印加して、銀化合物溶液を1μないし300μの粒度の液状にして噴射し、該電気

的に銀をバルブ表面に付着せしめるので材料ロスも少く、銀をバルブに付着せしめたのち、500ないし600°Cにバルブを加熱してガラス中のアルカリイオンと銀イオンを交換せしめて黄赤色に着色するので環境衛生面でも問題がなく赤外線領域の透過率の高い着色バルブを提供できる。

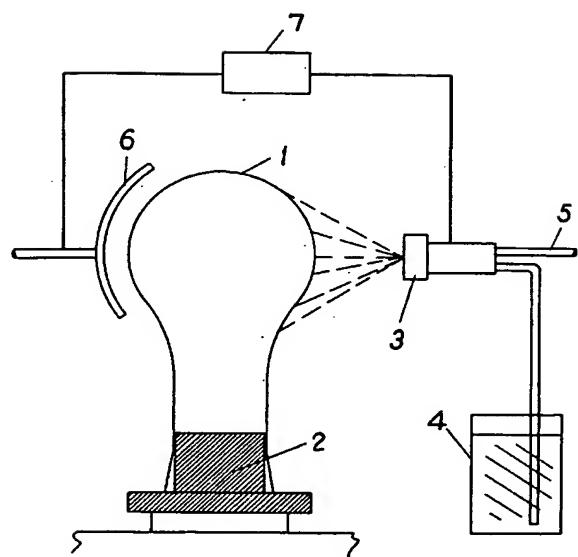
4、図面の簡単な説明

第1図、第2図は本発明の実施例を示す側面図である。

1……ガラスバルブ、2……回転ホルダ、3……ノズル、4……溶液吸引管、5……圧縮エアーパイプ、6……バーナ、7……高電圧発生装置。

代理人の氏名弁理士中尾敏男1名

第 1 図



第 2 図

